

Europäisches  
Patentamt  
European Patent  
Office  
Office européen  
des brevets

Description of WO0216304

Print

Copy

Contact Us

Close

## Result Page

Notice: This translation is produced by an automated process; it is intended only to make the technical content of the original document sufficiently clear in the target language. This service is not a replacement for professional translation services. The esp@cenet® Terms and Conditions of use are also applicable to the use of the translation tool and the results derived therefrom.

Procedure for the production of A-Fluor-malonsäuredialkylestern the invention concerns a new, favourable procedure for the production of A fluorine malonic acid dialkyl ester. intermediate products, which for example for the production of, are A-Fluor-more malonsäuredialkylester A-Fluor-acrylsäureestern (see. EP-A-203 462) to be used can. On the basis of A-Fluor-acrylsäureestern high-molecular, not-crystalline polymers are manufactured, the transparency are and softening temperatures over 10 C to exhibit.

It is already admits become that one can keep A-Fluor-ss-more ketoester on the basis of ethyl bromine fluorine acetate. In addition ethyl bromine fluorine acetate in a first reaction step with trichloroethylene n Butylphoshin is converted to the appropriate Phosphoniumsalz, which is transferred afterwards by reaction with n-butyl lithium bei-78 C into the appropriate Ylen. After acylation and soaping A fluorine ss keto esters are received (see. J. Org. Chem. one. 56,273-277 (1991)). A substantial disadvantage of this procedure is the difficult accesibility of the output products, the Mehrstufigkeit of the procedure and the necessary complex function z. B. during the handling of Phosphinen and n-butyl lithium, which require special safety-relevant measures and the execution of the reaction at low temperatures. For this reason this procedure is industrially not applicable.

Kim (see. D. Y. Kim, Synthetic Communications 2000.30 (7), 1205-1212) describes the production of A-Fluor-ss-ketoestern outgoing 2-Fluor-2-phosphonyl-1, 3dicarbonylverbindungen by splitting the phosphorus carbon connections on wet silicagel. This procedure is however likewise unsuitable for industrial procedures, since the parent compounds are expensive and since for the isolation of the products large quantities silicagel must be filtered off. In another procedure (see. DE-A-42 37,882) takes place the representation from aFluor ss dicarbonylverbindungen the formula (B) on the basis of Dicarbonylverbindungen of the formula (A) via reaction with an accumulation product from hydrogen fluoride to a tri alkyl amine at temperatures from 20 C to 100 C.

### EMI2.1

With this procedure the long response times, which amount to between 24 hours and 72 hours, are unfavorable. A further disadvantage is that the product will receive only in yields from 60% to 70%.

It was now found that one A-Fluor-more malonsäuredialkylester the general formula (I),

### EMI2.2

in which RI for Alkoxy with 1 to 6 carbon atoms is located and for hydrogen or Fluor stands for R, receives, if one a Dicarbonylverbindung of the general formula (II),

### EMI2.3

into which RI the meaning indicated above and R3 for hydrogen, Fluor has or Chlor stands, with an accumulation product of hydrogen fluoride to a tri alkyl amine at temperatures from 103 C to 130 C under pressure converts.

In the connections of the formula (II) RI is located in particular for Methoxy or Ethoxy.

In the connections of the formula (II) g 1 is located particularly preferentially for Ethoxy.

In the connections of the formula (I) R2 is located in particular for hydrogen.

Or the remainder definitions indicated specified above in advantages ranges apply both to the output connections of the formula (II) and accordingly for the final products of the formula (I).

It is expressed surprisingly to be called that with the procedure according to invention, which is accomplished under pressure in higher yields and higher purity it will keep than while stationary with that A-Fluor-more malonsäuredialkylester to the technology described procedures, which are accomplished under normal print, since the specialist under pressure expects partial decomposition and therefore lower yields.

The procedure according to invention exhibits a set of advantages. Thus aFluor malonsäuredialkyl esters are already received after half of the response time, which is usual with well-known procedures. In the procedure according to invention the response time amounts to 12 hours during with well-known procedures 24 to 72 hours of response time is necessary (see. DE-A 42 37 892). A further advantage are the yields higher compared with conventional procedures around at least 15%. Therefore the new procedure is in particular suitable for industrial application well.

The Dicarbonylverbindungen of the general formula (II) and all other parent compounds are usual commercial products or can by simple procedures of these be made.

Used for the execution of the procedure according to invention generally accumulation products of hydrogen fluoride because of tri alkyl amines, which per mol tri alkyl amine 1 to 3 mole hydrogen fluoride contain, preferably is this relationship with 1: 1 to 2, particularly prefers with 1: 1.

As tri alkyl amines for example such are applicable, which resembles or different alkyl groups with ever 1 to 6 carbon

atoms contained. Tri alkyl amines with three equal alkyl groups are preferential. Tri ethyl amine is particularly preferential.

The accumulation products of hydrogen fluoride at tri alkyl amine can be manufactured in situ by metering from tri ethyl amine to liquid hydrogen fluoride.

Alternatively the accumulation products can be received from hydrogen fluoride at tri alkyl amine in situ by metering from hydrogen fluoride to tri ethyl amine.

The reaction temperatures can be varied at the time of the execution of the procedure according to invention within a larger range. Generally one works at temperatures preferentially from 103 C to 130 C, preferably at temperatures from 104 C to 110 C, particularly at temperatures from 104 C to 107 C.

The procedure according to invention is accomplished generally under increased pressure (self-pressure). Generally one works at pressures from 1,3 to 9 bar, preferentially at pressures from 1,3 to 4 bar.

Generally for the execution of the procedure according to invention for the production of the A-Fluormalonsäuredialkylester of the general formula (I) inserts one per mol of Dicarbonylverbindungen of the formula (II) per mol of the connections of the formula (II) 1 to 4 mole of the accumulation product, preferably 3 mole.

For the execution of the procedure according to invention one proceeds generally as follows: In a pressure tight Reaktionsbehälter the accumulation product is submitted by hydrogen fluoride at tri alkyl amine. The Reaktionsbehälter is pressure tight locked and the reaction mixture on 103 C to 130 C is heated up. To this the Dicarbonylverbindungen of the general formula (II) is proportioned. The reaction mixture received thereby is after-agitated after addition. Adjusts itself a pressure from 1,3 to 9 bar. Subsequently, the reaction mixture is cooled down is eased and shifted with water. The organic phase is separated, washed sourly and distilled if necessary.

The dosing time of the Dicarbonylverbindungen of the general formula (II) amounts to generally three to nine hours, in particular five to seven hours, particularly prefers 6 hours.

After the dosage the reaction mixture generally further three to nine hours, in particular five to seven hours, particularly prefers is used further six hours agitated the procedure according to invention for example for the production of A-Fluormalonsäuredimethylester, which for example as intermediate product for the production of A-Fluor-acrylsäureestern (see. EP-A-203 462) to be used can. On the basis of A-Fluor-acrylsäureestern high-molecular, not-crystalline polymers are manufactured, the transparency are and softening temperatures over 10 C to exhibit. In addition can be used A-Fluor-maleonsäurediethylester for the production of fluorine-substituted Heterocyclen, which are for example biologically active or as intermediate products for plant protection agents from interest (see. N. Ishikawa, J. Fluorine chem. one. 1984,25,203, or EP-A 970,057).

The following examples serve the invention for the explanation. The invention is not limited however on the examples.

Manufacture examples Beispiell Fluormalonsäurediethylester (using 3 equivalents tri ethyl amine hydraulic fluoride per equivalent chlorine malonic ester)

#### EMI7.1

▲ top In a pressure resistant Reaktionsbehälter 455 g (3.2 mol) of the addition product are submitted by 3,2 mol tri ethyl amine with 6,4 mol hydrogen fluoride and shifted with further 326 g (3.2 mol) tri ethyl amine. The Reaktionsbehälter is pressure tight locked and the reaction mixture on 105 C is heated up. Within 6 hours 541 g become Chlormalonsäurediethylester (purity 77%; 2.1 mol) with 105 C by means of a pump meters. After terminated addition the reaction mixture is agitated further 6 hours with 105 C. Then on 40 C is cooled down, the Reaktionsbehälter is eased and to 750 g water is admitted. The organic phase is washed with 150 g 15% of iger sulfuric acid. One receives 423 g of a liquid, which contains 73% (GC-F1.) Fluormalonsäurediethylester (yield: 81 %).

Example 2 Fluormalonsäurediethylester (using 2 equivalents tri ethyl amine hydraulic fluoride per equivalent chlorine malonic ester)

#### EMI7.2

In a pressure resistant Reaktionsbehälter 142 g of the addition product from 1 mol tri ethyl amine with 2 mol hydrogen fluoride are submitted and shifted with further 102 g (1 mol) tri ethyl amine. The Reaktionsbehälter is pressure tight locked and the reaction mixture on 105 C is heated up. Within 6 hours 253 g become Chlormalonsäurediethylester (purity 77%; 1 mol) with 105 C by means of a pump meters. After terminated addition the reaction mixture is agitated further 6 hours with 105 C. Then on 40 C is cooled down, the Reaktionsbehälter is eased and to 600 g water is admitted. The organic phase is washed with 100 g 15% of iger sulfuric acid. One receives 223 g of a dark liquid, which contains 74% (GC-ISTD) Fluormalonsäurediethylester (yield: 92 %).

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
28. Februar 2002 (28.02.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/16304 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 67/307,  
C07B 39/00

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/09320

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. August 2001 (13.08.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 41 618.7 24. August 2000 (24.08.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MÜH, Thorsten  
[DE/DE]; Am Blauen Berg 6, 51375 Leverkusen (DE).  
FIEDLER, Paul [DE/DE]; Loorweg 15, 51143 Köln (DE).  
WEINTRITT, Holger [DE/DE]; Louveciennestr.91,  
40764 Langenfeld (DE). WESTERKAMP, Winfried  
[DE/DE]; In der Fleute 121, 42389 Wuppertal (DE).  
REINECKE, Arndt [DE/DE]; Wilhelmstr. 26, 42781  
Haan (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ,  
LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,  
MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,  
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),  
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

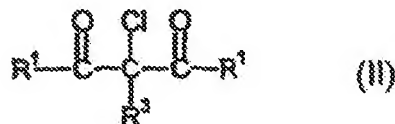
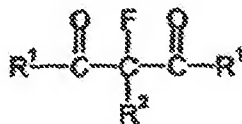
Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ALPHA FLUOROMALONIC ACID DIALKYL ESTERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON  $\alpha$ -FLUOR-MALONSÄUREDIALKYLESTERN



(57) Abstract: The invention relates to a novel, advantageous method for producing  $\alpha$  fluoromalonic acid dialkyl esters of general formula (I) by reacting a compound of general formula (II) with an addition product of hydrogen fluoride and a trialkylamine, under pressure and at temperatures ranging from 103 °C to 130 °C. In formulae (I) and (2), R<sup>1</sup> represents alkoxy having 1 to 6 carbon atoms, R<sup>2</sup> represents hydrogen or fluorine, and R<sup>3</sup> represents hydrogen, fluorine or chlorine.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein neues, vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Fluor-malonsäurediester der allgemeinen Formel (I) durch Umsetzung einer Verbindung der allgemeinen Formel (II) mit einem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin bei Temperaturen von 103 °C unter Druck. In den Formeln (I) und (II) bedeuten R<sup>1</sup> Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, R<sup>2</sup> Wasserstoff oder Fluor, und R<sup>3</sup> Wasserstoff, Fluor oder Chlor.



WO 02/16304 A1

### Verfahren zur Herstellung von $\alpha$ -Fluor-malonsäuredialkylestern

Die Erfindung betrifft ein neues, vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von  $\alpha$ -Fluor-malonsäuredialkylestern.

5

$\alpha$ -Fluor-malonsäuredialkylester sind Zwischenprodukte, die beispielsweise für die Herstellung von  $\alpha$ -Fluor-acrylsäureestern (vgl. EP-A-203 462) verwendet werden können. Ausgehend von  $\alpha$ -Fluor-acrylsäureestern werden hochmolekulare, nicht-kristalline Polymere hergestellt, die transparent sind und Erweichungstemperaturen über 10°C aufweisen.

10

Es ist bereits bekannt geworden, dass man  $\alpha$ -Fluor- $\beta$ -ketoester ausgehend von Ethyl-bromfluoracetat erhalten kann. Dazu wird Ethyl-bromfluoracetat in einem ersten Reaktionsschritt mit tri-n-Butylphoshin zum entsprechenden Phosphoniumsalz umgesetzt, das anschließend durch Reaktion mit n-Butyllithium bei -78°C in das entsprechende Ylen überführt wird. Nach Acylierung und Verseifung werden  $\alpha$ -Fluor- $\beta$ -keto-ester erhalten (vgl. J. Org. Chem. 56, 273-277 (1991)). Ein wesentlicher Nachteil dieses Verfahrens ist die schwierige Zugänglichkeit der Ausgangsprodukte, die Mehrstufigkeit des Verfahrens und die notwendige aufwendige Arbeitsweise z.B. bei der Handhabung von Phosphenen und n-Butyllithium, die besondere sicherheitstechnische Maßnahmen und die Durchführung der Reaktion bei tiefen Temperaturen erfordern. Aus diesem Grund ist dieses Verfahren großtechnisch nicht anwendbar.

15

20

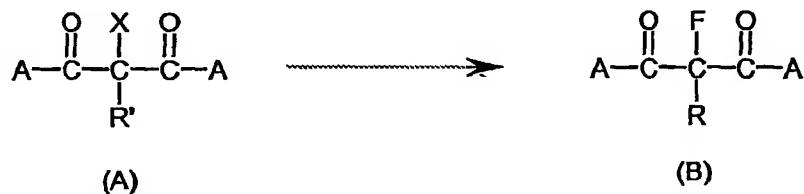
Kim (vgl. D.Y. Kim, Synthetic Communications 2000, 30 (7), 1205-1212) beschreibt die Herstellung von  $\alpha$ -Fluor- $\beta$ -ketoestern ausgehend 2-Fluor-2-phosphonyl-1,3-dicarbonylverbindungen durch Spaltung der Phosphorkohlenstoffbindungen auf nassem Kieselgel. Dieses Verfahren ist jedoch ebenfalls für großtechnische Verfahren ungeeignet, da die Ausgangsverbindungen teuer sind und da zur Isolation der Produkte große Mengen Kieselgel abfiltriert werden müssen.

25

30

In einem anderen Verfahren (vgl. DE-A-42 37 882) erfolgt die Darstellung von  $\alpha$ -Fluor- $\beta$ -dicarbonylverbindungen der Formel (B) ausgehend von Dicarbonylverbindungen der Formel (A) durch Reaktion mit einem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin bei Temperaturen von 20°C bis 100°C.

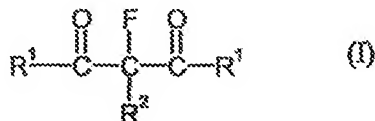
5



Nachteilig bei diesem Verfahren sind die langen Reaktionszeiten, die zwischen 24 Stunden und 72 Stunden betragen. Ein weiterer Nachteil ist, dass das Produkt nur in Ausbeuten von 60 % bis 70 % erhalten wird.

10

Es wurde nun gefunden, dass man  $\alpha$ -Fluor-malonsäuredialkylester der allgemeinen Formel (I),



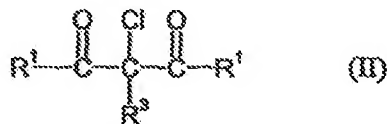
15 in welcher

$\text{R}^1$  für Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

$\text{R}^2$  für Wasserstoff oder Fluor steht,

20

erhält, wenn man eine Dicarbonylverbindung der allgemeinen Formel (II),



in welcher

$R^1$  die oben angegebene Bedeutung hat und

$R^3$  für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

5

mit einem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin bei Temperaturen von 103°C bis 130°C unter Druck umgesetzt.

In den Verbindungen der Formel (II) steht  $R^1$  insbesondere für Methoxy oder Ethoxy.

10

In den Verbindungen der Formel (II) steht  $R^1$  besonders bevorzugt für Ethoxy.

In den Verbindungen der Formel (I) steht  $R^2$  insbesondere für Wasserstoff.

15

Die oben aufgeführten oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restdefinitionen gelten sowohl für die Ausgangsverbindungen der Formel (II) als auch entsprechend für die Endprodukte der Formel (I).

20

Es ist als ausgesprochen überraschend zu bezeichnen, dass beim erfindungsgemäßen Verfahren, das unter Druck durchgeführt wird,  $\alpha$ -Fluor-malonsäuredialkylester in höheren Ausbeuten und höherer Reinheit erhalten werden als bei den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren, die unter Normaldruck durchgeführt werden, da der Fachmann unter Druck eine partielle Zersetzung und folglich niedrigere Ausbeuten erwartet.

25

30

Das erfindungsgemäße Verfahren weist eine Reihe von Vorteilen auf. So werden  $\alpha$ -Fluor-malonsäuredialkyl-ester schon nach der Hälfte der Reaktionszeit erhalten, die bei bekannten Verfahren üblich ist. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beträgt die Reaktionszeit 12 Stunden während bei bekannten Verfahren 24 bis 72 Stunden Reaktionszeit erforderlich sind (vgl. DE-A 42 37 892). Ein weiterer Vorteil sind die im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren um mindestens 15 % höheren Ausbeuten.

Daher ist das neue Verfahren insbesondere für die großtechnische Anwendung gut geeignet.

Die Dicarboxylverbindungen der allgemeinen Formel (II) und alle anderen Ausgangsverbindungen sind gängige Handelsprodukte oder können durch einfache Verfahren aus diesen hergestellt werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden im Allgemeinen Anlagerungsprodukte von Fluorwasserstoff an Trialkylamine verwendet, die pro Mol Trialkylamin 1 bis 3 Mole Fluorwasserstoff enthalten, vorzugsweise liegt dieses Verhältnis bei 1 : 1 bis 2, besonders bevorzugt bei 1 : 1.

Als Trialkylamine kommen beispielsweise solche in Frage, die gleiche oder verschiedene Alkylgruppen mit je 1 bis 6 Kohlenstoffatomen enthalten. Bevorzugt sind Trialkylamine mit drei gleichen Alkylgruppen. Besonders bevorzugt ist Triethylamin.

Die Anlagerungsprodukte von Fluorwasserstoff an Trialkylamin können in situ durch Zudosieren von Triethylamin zu flüssigem Fluorwasserstoff hergestellt werden. Alternativ können die Anlagerungsprodukte von Fluorwasserstoff an Trialkylamin in situ durch Zudosieren von Fluorwasserstoff zu Triethylamin erhalten werden.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem großen Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen von 103°C bis 130°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 104°C bis 110°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 104°C bis 107°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Allgemeinen unter erhöhtem Druck (Eigendruck) durchgeführt. Im Allgemeinen arbeitet man bei Drücken von 1,3 bis 9 bar, bevorzugt bei Drücken von 1,3 bis 4 bar.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung der  $\alpha$ -Fluor-malonsäurediäthylester der allgemeinen Formel (I) setzt man pro Mol Dicarboxylverbindungen der Formel (II) im Allgemeinen pro Mol der Verbindungen der Formel (III) 1 bis 4 Mole des Anlagerungsproduktes, vorzugsweise 3 Mole ein.

5

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens geht man im Allgemeinen wie folgt vor: In einem druckdichten Reaktionsbehälter wird das Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff am Triäthylamin vorgelegt. Der Reaktionsbehälter wird druckdicht verschlossen und das Reaktionsgemisch auf 103°C bis 130°C erhitzt. Zu diesem werden die Dicarboxylverbindungen der allgemeinen Formel (II) dosiert. Das dabei erhaltene Reaktionsgemisch wird nach erfolgter Zugabe nachgerührt. Es stellt sich ein Druck von 1,3 bis 9 bar ein. Anschließend wird abgekühlt, das Reaktionsgemisch wird entspannt und mit Wasser versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, sauer gewaschen und gegebenenfalls destilliert.

15

Die Dosierzeit der Dicarboxylverbindungen der allgemeinen Formel (II) beträgt im Allgemeinen drei bis neun Stunden, insbesondere fünf bis sieben Stunden, besonders bevorzugt 6 Stunden.

20

Nach der Dosierung wird das Reaktionsgemisch im Allgemeinen weitere drei bis neun Stunden, insbesondere fünf bis sieben Stunden, besonders bevorzugt weitere sechs Stunden gerührt.

25

Das erfindungsgemäße Verfahren wird beispielsweise zur Herstellung von  $\alpha$ -Fluor-malonsäurediethylester verwendet, der beispielsweise als Zwischenprodukt für die Herstellung von  $\alpha$ -Fluor-acrylsäureestern (vgl. EP-A-203 462) verwendet werden kann. Ausgehend von  $\alpha$ -Fluor-acrylsäureestern werden hochmolekulare, nichtkristalline Polymere hergestellt, die transparent sind und Erweichungstemperaturen über 10°C aufweisen. Außerdem können  $\alpha$ -Fluor-malonsäurediethylester zur Herstellung von Fluor-substituierten Heterocyclen verwendet werden, die beispielsweise

30

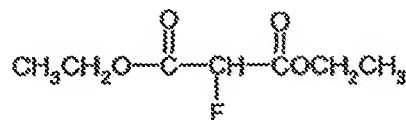


biologisch aktiv oder als Zwischenprodukte für Pflanzenschutzmittel von Interesse sind (vgl. N. Ishikawa, J. Fluorine Chem. 1984, 25, 203, oder EP-A 970 057).

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Die Erfindung ist  
5 jedoch nicht auf die Beispiele limitiert.

HerstellungsbeispieleBeispiel 1 Fluormalonsäurediethylester

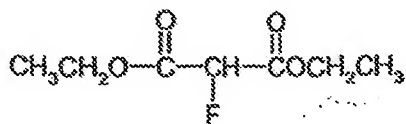
- 5 (unter Verwendung von 3 Äquivalenten Triethylamin Hydrofluorid pro Äquivalent Chlormalonester)



- 10 In einem druckfesten Reaktionsbehälter werden 455 g (3,2 mol) des Additions-  
 produktes von 3,2 mol Triethylamin mit 6,4 mol Fluorwasserstoff vorgelegt und mit  
 weiteren 326 g (3,2 mol) Triethylamin versetzt. Der Reaktionsbehälter wird druck-  
 dicht verschlossen und das Reaktionsgemisch auf 105°C erhitzt. Innerhalb von 6  
 Stunden werden 541 g Chlormalonsäurediethylester (Reinheit 77 %; 2,1 mol) bei  
 15 105°C über eine Pumpe zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktions-  
 gemisch weitere 6 Stunden bei 105°C gerührt. Dann wird auf 40°C abgekühlt, der  
 Reaktionsbehälter entspannt und 750 g Wasser zugegeben. Die organische Phase  
 wird mit 150 g 15 %iger Schwefelsäure gewaschen. Man erhält 423 g einer  
 Flüssigkeit, die 73 % (GC-Fl.) Fluormalonsäurediethylester enthält (Ausbeute:  
 20 81 %).

Beispiel 2 Fluormalonsäurediethylester

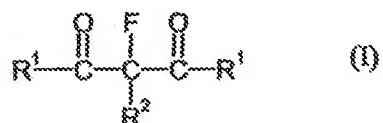
- 25 (unter Verwendung von 2 Äquivalenten Triethylamin Hydrofluorid pro Äquivalent Chlormalonester)



In einem druckfesten Reaktionsbehälter werden 142 g des Additionsproduktes aus 1 mol Triethylamin mit 2 mol Fluorwasserstoff vorgelegt und mit weiteren 102 g (1 mol) Triethylamin versetzt. Der Reaktionsbehälter wird druckdicht verschlossen und das Reaktionsgemisch auf 105°C erhitzt. Innerhalb von 6 Stunden werden 253 g Chlormalonsäurediethylester (Reinheit 77 %; 1 mol) bei 105°C über eine Pumpe zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird das Reaktionsgemisch weitere 6 Stunden bei 105°C gerührt. Dann wird auf 40°C abgekühlt, der Reaktionsbehälter entspannt und 600 g Wasser zugegeben. Die organische Phase wird mit 100 g 15 %iger Schwefelsäure gewaschen. Man erhält 223 g einer dunklen Flüssigkeit, die 74 % (GC-ISTD) Fluormalonsäurediethylester enthält (Ausbeute: 92 %).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



5

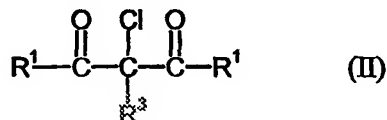
in welcher

$\text{R}^1$  für Alkoxy mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht und

10

$\text{R}^2$  für Wasserstoff oder Fluor steht,

dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der allgemeinen Formel (II),



in welcher

$\text{R}^1$  die oben angegebene Bedeutung hat und

20

$\text{R}^3$  für Wasserstoff, Fluor oder Chlor steht,

mit einem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin bei Temperaturen von 103°C bis 130°C unter Druck umsetzt.

25

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass in den Verbindungen der Formeln (I) und (II)  $\text{R}^1$  für Methoxy oder Ethoxy steht.

3. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Formeln (I) und (II)  $R^2$  und  $R^3$  jeweils für Wasserstoff stehen.
- 5 4. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei Temperaturen von 103°C bis 110°C durchgeführt wird.
5. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren bei 1,3 bis 9 bar durchgeführt wird.
6. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin pro Mol Trialkylamin 1 bis 3 Mole Fluorwasserstoff enthält.
- 15 7. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Trialkylamin um Triethylamin handelt.
8. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man bezogen auf Verbindungen der Formel (II) 1 bis 4 Mol des  
20 Anlagerungsproduktes von Fluorwasserstoff an Trialkylamin einsetzt.
9. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man zu dem Anlagerungsprodukt von Fluorwasserstoff an ein Trialkylamin die Dicarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (II) innerhalb von drei bis neun Stunden zudosiert.
10. Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsgemisch nach der Dosierung 3 bis 9 Stunden  
30 nachgerührt wird.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In ... national Application No.

PCT/EP 01/09320

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 C07C67/307 C07B39/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | EP 0 597 329 A (BAYER AG)<br>18 May 1994 (1994-05-18)<br>claim 1; example 1   | 1-10                  |
| X          | & DE 42 37 882 A (BAYER AG)<br>11 May 1994 (1994-05-11)<br>cited in the application   | 1-10                  |
| A          | DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online!<br>Beilstein Institut zur Förderung der<br>Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am<br>Main, DE;<br>Reaction ID 243767,<br>XP002186926<br>abstract |                       |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (see specification)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 January 2002

Date of mailing of the international search report

25/01/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5818 Patenthaus 2  
NL - 2200 HW Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl,  
Fax: (+31-70) 340-2018

Authorized officer

Janus, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/EP 01/09320

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0597329 A                              | 18-05-1994          | DE 4237882 A1              | 11-05-1994          |
|   |                     | DE 59305389 D1             | 20-03-1997          |
|   |                     | EP 0597329 A2              | 18-05-1994          |
|   |                     | JP 6219987 A               | 09-08-1994          |
|   |                     | US 5391811 A               | 21-02-1995          |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In **nales** Alterzeichen

PCT/EP 01/09320

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 7 C07C67/307 C07B39/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)  
IPK 7 C07C C07B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Codes fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|--|--------------------|
| X         | EP 0 597 329 A (BAYER AG)<br>18. Mai 1994 (1994-05-18)<br>Anspruch 1; Beispiel 1   | 1-10               |
| X         | & DE 42 37 882 A (BAYER AG)<br>11. Mai 1994 (1994-05-11)<br>in der Anmeldung erwähnt   | 1-10               |
| A         | DATABASE CROSSFIRE BEILSTEIN 'Online!<br>Beilstein Institut zur Förderung der<br>Chemischen Wissenschaften, Frankfurt am<br>Main, DE;<br>Reaction ID 243767,<br>XP002186926<br>Zusammenfassung |                    |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Starker Anhang Patentkardie

### \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Patentschutzanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*B\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

9. Januar 2002

Anmeldedatum des internationalen Recherchenbereichs

25/01/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5018 Patentkanal 2  
NL-2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 360-3040, Tx 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Benachrichtigter Beauftragter

Janus, S



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

als Altkennzeichen

PCT/EP 01/09320

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |             | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------------------------|
| EP 0597329   | A | 18-05-1994                    | DE                                | 4237882 A1  | 11-05-1994                    |
|  |   |                               | DE                                | 59305389 D1 | 20-03-1997                    |
|  |   |                               | EP                                | 0597329 A2  | 18-05-1994                    |
|  |   |                               | JP                                | 6219987 A   | 09-08-1994                    |
|  |   |                               | US                                | 5391811 A   | 21-02-1995                    |